

PAT-NO: JP409012855A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09012855 A

TITLE: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND ITS MOLDED ITEM

PUBN-DATE: January 14, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUKUMOTO, WATARU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TEIJIN CHEM LTD

N/A

APPL-NO: JP07161992

APPL-DATE: June 28, 1995

INT-CL (IPC): C08L069/00, C08L069/00, C08J005/00, C08L083/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin compsn. improved in resistances to impact and penetration by compounding an arom. polycarbonate resin with a specific composite rubber.

CONSTITUTION: 99.5-92wt.% arom. polycarbonate resin obtd. by reacting a dihydric phenol with a carbonate precursor by a soln. or fusion method. 0.5-8wt.% composite rubber formed from 10-90wt.% organosiloxane rubber component and 90-10wt.% polyalkyl (meth)acrylate rubber component and having an interpenetrating network structure of both the rubber components and an average particle size of 0.08-0.6 $\mu$ m, and other necessary additives are sufficiently mixed and subjected to pelletization, etc., giving a thermoplastic resin compsn. which has a penetration resistance (according to JIS T 8131) of lower than 15mm at 23 $^{\circ}$ C and a notched Izod impact strength (according to ASTM D 256) of 45kgfcm/cm or higher at 23 $^{\circ}$ C and 20kgfcm/cm or higher at -30 $^{\circ}$ C.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-12855

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| C 0 8 L 69/00             | LPQ  |        | C 0 8 L 69/00 | LPQ    |
|                           | LPP  |        |               | LPP    |
| C 0 8 J 5/00              | CEZ  |        | C 0 8 J 5/00  | CEZ    |
| C 0 8 L 83/04             | LRY  |        | C 0 8 L 83/04 | LRY    |
| // (C 0 8 L 69/00         |      |        |               |        |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-161992

(22) 出願日 平成7年(1995)6月28日

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 福本 亘

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物およびその成形品

(57) 【要約】

【目的】 耐衝撃性、耐貫通性に優れた熱可塑性樹脂組成物、およびそれからの成形品を提供する。

【構成】 (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂、(B) ポリオルガノシロキサンゴム成分およびポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分が相互侵入網目構造を有している複合ゴムの特定割合から実質的になる熱可塑性樹脂組成物およびそれからなる成形品。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 芳香族ポリカーボネート樹脂99.5～92重量%、(B) ポリオルガノシロキサンゴム成分およびポリアルキル(メタ) アクリレートゴム成分が相互侵入網目構造を有している複合ゴム0.5～8重量%から実質的になる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 23℃におけるJIS T 8131による耐貫通性が15mm未満であり、23℃におけるASTM D256による1/4" ノッチ付きアイゾット衝撃強度が45kgfcm/cm以上であり、-30℃におけるASTM D256による1/4" ノッチ付きアイゾット衝撃強度が20kgfcm/cm以上である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐衝撃性、耐貫通性に優れた熱可塑性樹脂組成物およびそれからなる成形品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリカーボネート樹脂は、機械的強度、電気特性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして電気、電子機器分野、自動車分野、保安分野などさまざまな分野において幅広く利用されている。特にヘルメット用途では、従来ガラス繊維強化熱硬化性樹脂が用いられてきたが、近來、ヘルメットの軽量化、またヘルメット製造時の作業性の面などから機械的強度に優れた芳香族ポリカーボネート樹脂を使用するケースが増している。しかしながら、芳香族ポリカーボネート樹脂は低温での耐衝撃性や、肉厚による耐衝撃性の変化の大きいことなどの欠点を有している。特に、低温でのノッチ付きアイゾット衝撃強度や1/4" ノッチ付きアイゾット衝撃強度が低いことは、低温度雰囲気下での使用や、使用中に付いたヘルメット表面の微細な傷の影響により、ヘルメットの衝撃強度が低下することを意味しており、これらの欠点を改良することが必要であった。これまでにこれらの欠点を改良するために種々の方法が提案されている。例えば、芳香族ポリカーボネート樹脂にポリオルガノシロキサンゴム成分およびポリアルキル(メタ) アクリレートゴム成分が相互侵入網目構造を有している複合ゴムを配合する方法が特開昭64-79257号公報に、また芳香族ポリカーボネート樹脂およびAS樹脂にABS樹脂およびポリオルガノシロキサンゴム成分およびポリアルキル(メタ) アクリレートゴム成分が相互侵入網目構造を有している複合ゴムを配合する方法が特開平6-1897号公報に開示されている。しかしながらこれらの方法では低温での耐衝撃性は改善されるものの特開昭64-79257号公報の方法では複合ゴムを大量に添加するため、また特開平6-1897

2

号公報ではAS樹脂やABS樹脂を添加するため、ヘルメットの規格の一種である耐貫通試験(JIS T 8131)の規格値である試験用ジグの頂部リングの上端から成型品のくぼみの最下降点までの垂直距離が15mm未満であることを満足することが出来なかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、耐衝撃性、耐貫通性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

10 【0004】 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、芳香族ポリカーボネート樹脂にポリオルガノシロキサンゴム成分およびポリアルキル(メタ) アクリレート成分が相互侵入網目構造を有する複合ゴムを特定量配合することにより目的とする耐衝撃性、耐貫通性に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によれば(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂99.5～92重量%、(B) ポリオルガノシロキサンゴム成分およびポリアルキル(メタ) アクリレート成分が相互侵入網目構造を有する複合ゴム0.5～8重量%から実質的になる熱可塑性樹脂組成物およびそれからの成形品が提供される。また、前記熱可塑性樹脂組成物は23℃におけるJIS T 8131による耐貫通性が15mm未満、23℃におけるASTM D256による1/4" ノッチ付きアイゾット衝撃強度が45kgfcm/cm以上、-30℃におけるASTM D256による1/4" ノッチ付きアイゾット衝撃強度が20kgfcm/cm以上を有するものである。

30 【0006】 本発明に使用される(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂は通常エンジニアリング樹脂として使用される樹脂であり、二価フェノールとカーボネート前駆体を溶液法あるいは溶融法で反応させて得られる芳香族ポリカーボネート樹脂である。

【0007】 これらの製造方法について基本的な手段を簡単に説明する。カーボネート前駆物質として例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤および溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0～40℃であり、反応時間は数分～5時間である。

50 【0008】 カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応は、不活性ガス雰囲気下所定割合の二価フェノール成分を炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌して、生成するアルコールまたはフェノール

類を留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点等により異なるが、通常120～300℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。また反応を促進するために通常エステル交換反応に使用される触媒を使用することもできる。前記エステル交換反応に使用される炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等が挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0009】ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称 ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイドおよびビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどが挙げられる。好ましい二価フェノールはビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカンであり、なかでもビスフェノールAが特に好ましい。

【0010】カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメートなどが使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメートなどが挙げられる。

【0011】上記二価フェノールとカーボネート前駆体を反応させて芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するに当たり、二価フェノールは単独または2種以上を使用することができ、また芳香族ポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であっても、2種以上の芳香族ポリカーボネート樹脂の混合物であっても良い。また、必要に応じて触媒、分子量調節剤、酸化防止剤を使用しても良い。

【0012】芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量については任意のものをを用いることができ、例えば二価フェノールとしてビスフェノールA、およびカーボネート前駆体としてホスゲンを用いて芳香族ポリカーボネート樹脂を得た場合、濃度0.7g/dl塩化メチレン溶液により温度20℃で測定した比粘度( $\eta_{sp}$ )が0.15～1.5のものが好ましい。

【0013】本発明に使用される(B)複合ゴムは、2

種のゴム成分の架橋網目が相互に絡んだ構造を有しているものであり、そのためそれぞれのゴム成分はアセトン、トルエンのごとき通常の有機溶媒では分離・抽出できないものである。この複合ゴムを構成する2種のゴム成分のうち、一方のゴム成分はポリオルガノシロキサンゴム成分であり、他方のゴム成分はポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分である。この複合ゴムは、それを配合することにより衝撃強度の優れた成形品を得ることができる。しかし、この複合ゴムを構成するポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分をそれぞれ単独であるいは単に混合して使用しても衝撃強度の高い成形品を得ることは困難である。従って、本発明において複合ゴムは、それらを構成して上記の2種のゴム成分を架橋網目が相互に絡んだ構造、つまり複合一体化された構造であることによって、優れた衝撃性を有する成形品を与えるものと信じられる。

【0014】本発明における複合ゴムは、ポリオルガノシロキサンゴム成分10～90重量%とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分90～10重量%(各ゴム成分の合計量が100重量%)から構成され両ゴム成分が相互に絡み合い、かつその平均粒子径が0.08～0.6 $\mu$ mである複合ゴムであり、特に好ましくはさらに1種または2種以上のビニル単量体がグラフト重合された複合ゴムグラフト共重合体である。該複合ゴムを構成するポリオルガノシロキサンゴム成分が90重量%を越えると、成形品の表面外観が悪化し、またポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分が90重量%を越えると、成形品の耐衝撃性が低下するため2種のゴム成分は何れも10～90重量%(但し、両ゴム成分の合計量は100重量%)であるのが好ましく、さらに20～80重量%が特に好ましい。

【0015】該複合ゴムの平均粒子径は0.08～0.6 $\mu$ mが好ましい。平均粒子径が0.08 $\mu$ mより小さいと成形品の耐衝撃性が低下し、0.6 $\mu$ mより大きいと成形品の耐衝撃性が低下し、外観も悪化するため好ましくない。

【0016】上記のような平均粒子径を有する複合ゴムを製造するには乳化重合法が最適であり、まずポリオルガノシロキサンのラテックスを調整し、次にアルキル(メタ)アクリレートゴム単量体をポリオルガノシロキサンラテックスのゴム粒子に含浸させてから上記の単量体を重合するのが好ましい。

【0017】上記複合ゴムを構成するポリオルガノシロキサンゴム成分は、オルガノシロキサンおよび架橋剤を用いて乳化重合により調整することができ、その際、さらにグラフト交叉剤を併用することもできる。オルガノシロキサンとしては、3員環以上の各種の環状体が挙げられ、好ましく用いられるのは3～6員環である。例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチル

シクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタンシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサンなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。これらの使用量はポリオルガノシロキサンゴム成分中50重量%以上、好ましくは70重量%以上である。

【0018】架橋剤としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラブトキシシランなどが用いられる。特に4官能性の架橋剤が好ましく、この中でもテトラエトキシシランが特に好ましい。架橋剤の使用量はポリオルガノシロキサンゴム成分中0.1~30重量%である。

【0019】グラフト交叉剤としては、(メタ)アクリロイルオキシシロキサンが適当であり、特にメタアクリロイルオキシシロキサンが好ましい。このメタアクリロイルオキシシロキサンの具体例としてはβ-メタアクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、γ-メタアクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、γ-メタアクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、γ-メタアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタアクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、γ-メタアクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、δ-メタアクリロイルオキシブチルジエトキシメチルシランなどが挙げられる。グラフト交叉剤の使用量はポリオルガノシロキサンゴム成分中0~10重量%である。

【0020】このポリオルガノシロキサンゴム成分のラテックスの製造は、例えば、オルガノシロキサンと架橋剤および所望によりグラフト交叉剤の混合溶液とし、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸などのスルホン酸系乳化剤の存在下で、例えばホモジナイザーなどを用いて水と剪断混合する方法により製造することが好ましい。アルキルベンゼンスルホン酸はオルガノシロキサンの乳化剤として作用すると同時に重合開始剤ともなるので好適である。この際、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルスルホン酸金属塩などを併用するとグラフト重合を行う際にポリマーを安定に維持するのに効果が有るので好ましい。

【0021】次に上記複合ゴムを構成するポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分は以下に示すアルキル(メタ)アクリレート、架橋剤およびグラフト交叉剤を用いて合成することができる。アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどのアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-

エチルヘキシルメタクリレート、*n*-ラウリルメタクリレートなどのアルキルメタクリレートが挙げられ、特に*n*-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0022】架橋剤としては、例えばエチレングリコールメタアクリレート、プロピレングリコールジメタアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタアクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタアクリレートなどが挙げられる。

【0023】グラフト交叉剤としては、例えばアリルメタアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどが挙げられる。アリルメタアクリレートは架橋剤として用いることもできる。これら架橋剤ならびにグラフト交叉剤は1種または2種以上併用して用いられる。これら架橋剤およびグラフト交叉剤の合計の使用量はポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分中0.1~20重量%である。

【0024】ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の重合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリの水溶液の添加により中和されたポリオルガノシロキサンゴム成分のラテックス中へ上記アルキル(メタ)アクリレート、架橋剤およびグラフト交叉剤を添加し、ポリオルガノシロキサンゴム粒子へ含浸させたのち、通常のラジカル重合開始剤を作用させて行う。重合の進行と共にポリオルガノシロキサンゴムの架橋網目に相互に絡んだポリアルキル(メタ)アクリレートゴムの架橋網目が形成され、実質上分離できないポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分との複合ゴムのラテックスが得られる。

【0025】この複合ゴムをトルエンにより90℃で12時間抽出して測定したゲル含量は80重量%以上である。

【0026】この複合ゴムにグラフト重合させることができるビニル系単量体としては、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族アルケニル化合物、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレートなどのメタアクリル酸エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物などの各種のビニル系単量体が挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせ使用することができる。

【0027】複合ゴムと上記ビニル系単量体の割合は、得られたグラフト共重合体の重量を基準にして複合ゴム30~95重量%、このましくは40~90重量%およびビニル系単量体5~70重量%、好ましくは10~60重量%が好ましい。

【0028】本発明における複合ゴムの配合量は、0.5~8重量%であり、好ましくは1~5重量%の範囲が好ましい。0.5重量%未満では耐衝撃性が低下し、8

重量%を超えると耐貫通性が低下して好ましくない。

【0029】本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造するには、任意の方法が採用される。例えば、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリオルガノシロキサンゴム成分およびポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分が相互侵入網目構造を有している複合ゴム、および適宜その他の添加剤を、例えばV型ブレンダーなどの混合手段を用いて十分に混合した後、ペント式一軸レーダーなどでペレット化する方法などの一般的に工業的に用いられる方法で製造することができる。

【0030】さらに、本発明の目的および効果を損なわない範囲で、難燃剤、難燃助剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、着色剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、などを配合してもよい。また他の熱可塑性樹脂を配合してもよい。

【0031】かくして得られた樹脂組成物は、射出成形、圧縮成形、または回転成形などの任意の方法で成形することができる。

【0032】

【実施例1～4、および比較例1～2】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。下記に示す各成分を表1に示す割合で混合し、実施例1～4、比較例1～2は押出機(ナカタニ(株)製 30mmφペント式\*

\*押出機)により、シリンダー温度280℃でペレット化し、このペレットを120℃×5時間乾燥した後、射出成形機(ファナック(株)製 T-150D)によりシリンダー温度280℃、金型温度70℃で各種試験片を作成し、これらの試験片により各評価を行った。その評価結果を表1に示した。なお、表1記載の各成分を示す記号は下記の通りである。

【0033】PC:芳香族ポリカーボネート樹脂[帝人化成(株)製 パンライト L-1225、 $\eta_{sp}$ =0.41]

S-2001:複合ゴム[三菱レイヨン(株)製 メタブレンS-2001]

RK-200:複合ゴム[三菱レイヨン(株)製 メタブレンRK-200]

【0034】また、評価は下記の方法によった。

(1)衝撃強度:ASTM D256に従い、1/4"ノッチ付きアイゾット衝撃強度を測定した。

【0035】(2)耐貫通性:平均肉厚が1.5mmのヘルメットを成形し、JIS T8131に従い、試験用ジグの頂部リングの上端から成型品のくぼみの最下降点までの垂直距離を測定した。

【0036】

【表1】

|             |                               |      |          | 実 施 例 |    |    |    | 比 較 例 |    |
|-------------|-------------------------------|------|----------|-------|----|----|----|-------|----|
|             |                               |      |          | 1     | 2  | 3  | 4  | 1     | 2  |
| 組 成 物 の 割 合 | PC                            |      | 重量%      | 99    | 97 | 95 | 97 | 100   | 90 |
|             | S-2001                        |      | 重量%      | 1     | 3  | 5  |    |       | 10 |
|             | RK-200                        |      | 重量%      |       |    |    | 3  |       |    |
| 評 価 結 果     | I z o d 衝撃<br>1/4"<br>(ノッチ付き) | 23℃  | kgfcm/cm | 58    | 60 | 57 | 59 | 13    | 49 |
|             |                               | -30℃ | kgfcm/cm | 26    | 29 | 40 | 34 | 11    | 42 |
|             | 耐貫通性                          |      | 23℃      | ■     | 8  | 12 | 13 | 11    | 17 |

【0037】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃※

※性、耐貫通性に優れものであり、自動車分野、保安分野などの各種工業用途に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C08L 83:04)

(C08L 69/00

33:06)

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所